

10/089298

301 c'd PCT/PTO 29 MAR 2002

**ORIGINAL APPLICATION**

Mold-release agents for thermoset moldingScope

The present invention relates to a mold-release agent  
5 which may be used in particular in the processing of  
thermoset moldings. According to the invention, the  
mold-release agent brings about the ready separation of  
the molding from the mold, while at the same time  
bringing about chemical linkage of short-chain and/or  
10 long-chain silicone compounds to the surface of the  
thermoset molding. This achieves effective  
hydrophobicization of the surface of the molding.

Technical field

15 Thermoset materials, in particular epoxy resins, are  
widely used as electrically insulating materials in  
medium- and high-voltage technology, for example for  
the construction of switchgear assemblies. The  
insulating materials currently known mostly have  
20 adequately good electrical properties. The suitability  
of these insulating materials for use is therefore also  
based on high requirements for mechanical properties,  
in particular for mechanical strength and mechanical  
flexibility, and for behavior in the presence of  
25 contaminant layers, and for resistance to the complex  
electrical and climatic stresses arising at high  
humidity. Epoxy resins in particular are treated below  
as a preferred embodiment. Similar considerations apply  
to other thermoset materials.

30 Although the properties of epoxy resins are excellent  
for an insulating material, their use has remained  
essentially restricted to indoor applications.  
Insulation materials represent sectors in which epoxy  
35 resins are widely used, examples being found in  
instrument transformers, bushings, power breakers, dry-  
type transformers, and electrical machinery. Insulation  
made from epoxy resins is used only rarely in outdoor  
applications. The causes for this are primarily lack of  
40 resistance to UV radiation and behavior in the presence  
of a contaminant layer. Another aspect here is low  
resistance to complex electrical and atmospheric

stresses. Studies have shown that failure of insulation parts can occur even in indoor systems. If, for example, a deposit of contaminant layers is present on the surface of the molding and there is the possibility 5 of water condensation, some of the stresses which arise are markedly greater than those to which outdoor systems are exposed, and these therefore cause an increased level of failure. Conditions of this type are also termed difficult indoor conditions.

10 If condensation of water arises on the surfaces under the conditions described, insulating action is substantially dependent on the water-repellency (hydrophobic properties) of the surface. If these 15 surfaces are highly hydrophobic, as is the case with some silicones, deposits of condensed water form as individual droplets separate from one another. However, in the case of hydrophilic surfaces, wetting with a liquid generally gives rise to formation of a coherent 20 film deposit which can lead to short-circuiting of the insulator. A hydrophobic surface is therefore highly advantageous. Epoxy resin surfaces, like many other thermoset resin surfaces, do not have hydrophobic properties, since the epoxy resin matrix has polar 25 character.

Prior art

Various methods have previously been proposed to improve hydrophobic surface properties. For example, 30 US 4,537,803 claims the addition of a polymerizable silicone oil to the epoxy resin mixture. US 5,306,747 relates to the addition of a modified silicone oil which can react chemically with the resin system. Other proposals likewise include the addition of silicone-based compounds to the epoxy resin mixture. A fundamental disadvantage of all of these methods is that the thermoset matrix to be polymerized is altered by the addition of the silicone compound. For example, the nature of the alterations in physical properties, 35 in reactivity, and in properties relating to flow and 40

to machining may be such as to cause demixing phenomena or electrical discharges in cavities, for example.

Summary of the invention

5 It has been found that the process of the present invention eliminates all of the disadvantages mentioned from addition of the silicone compound to the matrix, or entirely prevents the occurrence of these problems, if it is possible to hydrophobicize only the surface of  
10 the molding in an adequate manner. Surprisingly, it has now been found that it is possible to hydrophobicize only the surface of the moldings in the molding procedure, without any additional process step, if the mold-release agent used comprises a mixture which  
15 comprises (i) at least one compound with mold-release action, preferably a silicone compound, and also (ii) at least one reactive silane compound which is capable of reacting chemically with the epoxy resin surface which forms during the molding process. The mold-  
20 release agent of the invention may comprise (iii) other additives where appropriate, for example aqueous and/or non-aqueous solvents. It is surprising that the component (i), i.e. the silicone compound with mold- release action, can be added to component (ii), i.e.  
25 the reactive silane compound, without any noticeable inhibition of the mold-release action of the component (i) by the silane compound. At the same time, the reactive component (ii) is capable, during the molding or the mold-release procedure, of reacting *in situ* with  
30 the molding surface which forms. What is formed here is a stable uniform, thin, hydrophobic, silicone-containing layer on the surface of the molding. The surface of the molding is modified chemically in such a way as to have, under difficult indoor conditions, a  
35 markedly higher level of hydrophobic properties and a markedly higher level of hydrophobic stability, with the result that surface-modified moldings of this type can be used with advantage as insulating parts in medium- or high-voltage technology. According to the  
40 invention, the molding material systems known per se,

and also the procedures for their preparation, may be retained here with no alteration. Their physical properties and their behavior in the molding process are not altered. Starting, therefore, from the highly  
5 adhesive properties of epoxy resins, the mold-release agent of the invention is used to permit manufacture of moldings of this type without adhesion within the mold, and at the same time to provide effective *in-situ* hydrophobicization of the surface of the molding  
10 formed, in the same process step.

The present invention has been defined in the claims. In particular, the present invention provides a mold-release agent for the production of thermoset moldings  
15 with a hydrophobicized surface, characterized in that this comprises (i) at least one compound with mold-release action, preferably a silicone compound, and also (ii) at least one reactive, where appropriate hydrolyzable, silane compound which is capable of  
20 reacting chemically with the uncured or incompletely cured thermoset surface. The mold-release agent of the invention may comprise (iii) other additives where appropriate, preferably aqueous and/or non-aqueous solvents.  
25

The term "uncured or incompletely cured thermoset surface" means the surface *in situ* in the molding process. This term also includes, for example, the surface of a demolded incompletely cured molding which  
30 is subjected to post-curing. This means that the mold-release agent of the invention may be used as mold-release agent and hydrophobicizing agent in the molding process and/or as hydrophobicizing agent in the post-curing process, the mentioned advantageous properties  
35 being retained.

The present invention also provides the use of the mold-release agent of the invention in the molding process and/or in the post-curing process for the  
40 production of thermoset moldings with a hydrophobicized

surface.

The invention further provides a process for producing thermoset moldings with a hydrophobicized surface,  
5 which comprises using, in the molding process, a mold-release agent which comprises (i) at least one compound with mold-release action, and also (ii) at least one reactive, where appropriate hydrolyzable, silane compound which is capable of reacting chemically in  
10 situ with the uncured or incompletely cured thermoset surface.

The present invention also provides the thermoset moldings produced according to the invention.  
15

Mold-release agents for thermoset materials, and also their use and function in the molding process, are known per se. The components used with release action are very often the silicones known per se or  
20 polymethylsiloxanes known per se, both of which contain terminal trimethylsilyl groups, or a mixture of compounds of this type. Silicones of this type and mixtures of these may, where appropriate, also comprise silane compounds with mold-release action, such as  
25 those defined below as compounds of the general formula (II). The proportion of all of the constituents with release action may be in the range from 1 to 98% by weight, based on the total weight of the mold-release agent. From 11.5 to 15% by weight and from 85 to 98% by  
30 weight, based on the total weight of the mold-release agent, have hitherto proven ideal. The remainder of the mold-release agent is composed of the reactive silane compound [component (ii)] defined below, and also of aqueous or non-aqueous solvents and, where appropriate,  
35 other additives. A significant factor for the mold-release action of the mold-release agent of the invention is the proportion of preferred polydimethylsiloxanes of the general formula (I),

where

m is zero or an integer from 1 to 1 000, preferably an integer from 10 to 50.

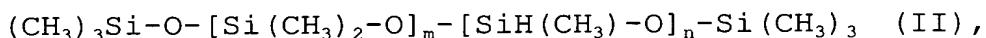
5 The setting points of the compounds of the formula (I) are preferably in the range from -50°C to 0°C, and their boiling points are preferably above 80°C (> 80°C), and their molecular weight is preferably in the range from 162 to 74 000.

10

However, it is not only polydimethylsiloxanes which may be used as compounds with mold-release action. For example, there are also known siloxanes which contain functional groups or else ethyl groups instead of the methyl groups. Compounds of this type also have mold-release action and may be used for the purposes of the present invention together with or instead of compounds of the formula (I). Where appropriate, mixtures of the compounds of the formula (I) may comprise, as

15

mentioned, other silanes with release action, preferably of the general formula (II), as admixture, i.e. at concentrations from 0.01 to 50.0% by weight, preferably from 1.5 to 5.0% by weight, based on the weight of the compounds present of the formula (I). The 20 silanes mentioned preferably have the general formula 25 (II):



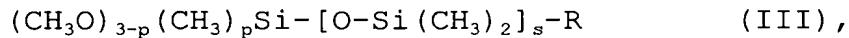
30 where

m is as defined above, and

n is an integer from 1 to 50, preferably an integer from 1 to 10, and the dimethylsilyloxy groups and the methylhydrosilyl-oxy groups in the molecule have been 35 arranged in any desired sequence.

A significant constituent for the purposes of achieving the objects of the invention is the reactive silane compound (also termed "primer" below). Preference is given to compounds of the general formula (III):

40



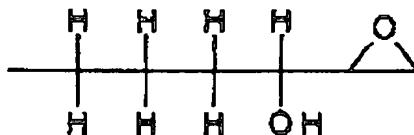
where

p is zero, 1, 2, or 3, preferably zero or 1,  
5 s is zero or an integer from 1 to 100, preferably  
from zero to 10,  
R is a bivalent, unsubstituted or hydroxyl-sub-  
stituted, organic radical which has one or more  
reactive groups capable of reacting chemically with an  
10 epoxy resin.

In the compound of the formula (III), the methylsilyl  
group may also, for example, have been replaced by  
ethylsilyl. Trimethoxysilyl may likewise have been  
replaced by triethoxysilyl. To this extent, the term  
15 methyl also means, in each case independently of the  
others, ethyl, propyl, or butyl.

The reactive groups mentioned have preferably been  
selected from glycidyl, hydroxyl, amino ( $-\text{NH}_2$ ) and the  
20 isocyanate group ( $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ). Another reactive group which  
may be used is an ester group, such as an acetyl ester  
group, which after intermediate hydrolysis gives a  
compound which can react chemically with the matrix.

25 R in the compound of the general formula (III) is  
preferably a 3-glycidoxypipropyl radical of the formula  
(IV) :



(IV)

30

where p is preferably zero or 1, preferably zero, and s  
is preferably zero. Preference is given to 3-glycidoxypipropyltrimethoxsilane and 3-glycidoxypipropylmethyldimethoxsilane.

35

If R is a radical which bears a reactive group, this radical preferably has the formula (V):

-A-(reactive group) (V),

5

where

10 A is a saturated or unsaturated bivalent aliphatic radical which may contain one or more oxygen atoms and/or -NH groups, or is a bivalent cyclo-aliphatic radical, or a bivalent aromatic radical, or a saturated or unsaturated aliphatic radical which may contain one or more oxygen atoms and/or -NH groups and has phenylene substitution, in each case one free valency of this bivalent radical being bonded to a reactive group.

15

The saturated or unsaturated bivalent aliphatic radical A is preferably a radical of the formula  $-(CH_2)_t-$ , where t is an integer from 1 to 4, preferably 2, 3, or 4.

20 The bivalent cycloaliphatic radical A is preferably cyclohexylene, and the bivalent aromatic radical A is preferably phenylene, with preference meta- or para-phenylene.

25 The saturated or unsaturated aliphatic radical A with phenylene substitution, where in each case one free valency has been occupied by the reactive group, is preferably  $-(CH_2)_t-(C_6H_4)-$ , the reactive group preferably being bonded to the phenylene, preferably in meta- or 30 para-position.

Examples of preferred compounds of the formula (III) which have a radical of the formula (V) are m-aminophenyltrimethoxy-silane  $[H_2N-(C_6H_4)-Si(OCH_3)_3]$ , p-aminophenyltrimethoxy-silane  $[H_2N-(C_6H_4)Si(OCH_3)_3]$ , 3-aminophenoxypropyl-trimethoxysilane  $[H_2N-(C_6H_4)-OCH_2CH_2Si(OCH_3)_3]$ , {3-(2-aminoethyl)aminopropyl}trimethoxysilane  $[H_2NCH_2CH_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3]$ .

40 Examples of reactive compounds of the formula (III) which

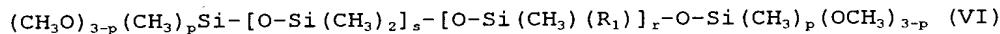
contain ester groups are acetyloxymethyltrimethoxysilane [ $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ], and acetyloxypropyltrimethoxysilane [ $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ].

5 Examples of reactive compounds of the formula (III) which have a hydroxyl group are hydroxymethyltriethoxy-silane [ $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ] and hydroxymethyltrimethyl-silane [ $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ].

10 Isocyanatopropyltriethoxysilane [ $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ] is an example of a compound of the formula (III) which contains an isocyanate group.

15 The compounds of the formula (III), and also their preparation, are known per se and have been described in detail in the literature.

20 Preference is also given to more complex compounds having two or more reactive groups corresponding to the substituent R and having a greater number of methoxy-silane groups, for example compounds of the general formula (VI):



25

where

r is an integer from 1 to 5, preferably 1, 2, or 3,  $\text{R}_1$ , independently of one another, are as defined for R above, and

30 s is as defined above,

where the radicals  $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$  and  $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{R}_1)$  in the molecule have been arranged in any desired sequence.

To prepare the mold-release agent of the invention, it is preferable to begin by dissolving component (i), i.e. the compound with mold-release action, in a non-aqueous solvent, or by preparing component (i) in the form of an aqueous emulsion. However, the use of organic solvents requires control of all of the relevant risks to the health of the user and to the environment. An emulsion in

water is therefore preferable. The aqueous emulsion is prepared in a manner known per se, using emulsifiers. Examples of preferred emulsifiers are organosilyl- or organo-siloxanylcarboxylic acids, and alkylsyloxy-  
5 substituted alkylpolyethylene ether compounds.

Components (ii), i.e. the reactive silane compound (III) and/or (VI) is then added to the solution or to the aqueous emulsion, and if water is used it is preferable  
10 that the reactive silane compound is likewise emulsified. However, it is also possible for the components in any desired sequence, separately or together, to be dissolved in a solvent, or to be emulsified in water.

15 The mold-release agent of the invention is composed mainly of the mixture of the dissolved or emulsified component (i) with release action and of the primer, i.e. the reactive component (ii). The mixing ratio of the component (i) with release action to the reactive  
20 component (ii) here is important, and may be optimized for the compounds used. For a system based on poly-dimethylsiloxane, where average n is from 10 to 50, a highly active mold-release agent is obtained with a proportion of 1% by weight of primer, based on the total  
25 weight of the mixture. The proportion of primer may be reduced as far as 5 parts per thousand, based on the total weight of the mixture. This results in a reduction in the amount of the siloxane chemically bonded to the epoxy resin surface. If the proportion of primer is  
30 reduced further, it is no longer certain that there will be uniform and coherent binding of the siloxanes to the epoxy resin surface. If the proportion of primer is increased, the release action generated by the component (i) with release action with respect to the mold wall  
35 reduces. The proportion of primer, or the proportion of reactive silane of component (ii), is therefore preferably from 5 parts per thousand to 5% by weight, preferably from 0.1 to 2% by weight, based on the total weight of the mold-release agent of the invention.

In the case of water-containing mold-release agents, when the primer is added there is at least some hydrolysis of the methoxy groups present in component (ii). For solvent-containing and substantially water-free mold-  
5 release agents, it is mainly atmospheric moisture which hydrolyzes the methoxy groups. The hydrolysis of all of the methoxy groups, or complete crosslinking, generally takes place by virtue of atmospheric moisture after application to the surface of the molding.

10

A release agent based on an oil-in-water emulsion generally requires a preheated mold for processing. However, this requirement is generally complied with in most cases in the processing of casting resins. To  
15 increase emulsifiability, a surfactant or a mixture of surfactants may be added to the mold-release agent. The proportion of the surfactant is preferably in the range from 0.002 to 5% by weight, preferably from 0.05 to 2% by weight, based on the total weight of the mold-release  
20 agent of the invention.

According to the invention, the composition used capable of thermoset curing may be a thermoset molding composition known per se. A large number of thermoset  
25 plastics is known from the literature. The extent to which these are present in the molding is at least that to which these thermoset compositions are capable of giving effective chemical reaction with the reactive silane compound [component (ii)]. Examples of thermoset  
30 molding compositions are polycondensates and polyadducts. Examples of polycondensates are curable phenol-formaldehyde plastics, curable bisphenol resins, curable urea-formaldehyde plastics, polyimides, polybenzimidazoles. Examples of thermoset plastics in the  
35 form of polyadducts are epoxy resins, unsaturated polyester resin molding compositions, DAP resins (poly-diallyl phthalate), curable melamine-phenol-formaldehyde molding compositions, and crosslinked polyurethanes. Preference is given to those with good electrical  
40 properties, preferably aromatic or cyclo-aliphatic epoxy

resins, and also PU casting compositions, in particular, as are known per se and used in the electrical industry, filled epoxy resins and PU resins. Preferred fillers which may be used are powdered quartz, aluminum oxide, 5 and dolomite in a variety of ground forms known per se, and also those with silanized surfaces.

Examples of additives which may be used for thermoset compositions in the form of polycondensates or of 10 polyadducts, besides the resin/hardener/accelerator system for thermosets, are release agents, lubricants, fillers, pigments, coupling agents, stabilizers, and inhibitors. These compounds are known per se.

15 When the mold-release agent is used, it is applied by means of methods known per se to the heated mold wall. Examples of these methods are spraying, brushing, wiping, and/or dipping. The mold may be composed of a variety of metals, preferably of steel, copper, or aluminum, or else 20 of silicate glasses or ceramics. The mold is preferably composed of a material based on steel or aluminum, or of polymeric materials, such as filled epoxy resins. The surface roughness of the mold wall has been observed to be an important process parameter. The surfaces should 25 have the lowest possible roughness, preferably for example that which is obtained when steel is honed or lapped. The temperature of the mold wall may be from 20 to 180°C. The temperatures are preferably set at from 60 to 140°C. Once the mold-release agent of the invention 30 has been applied, the solvent evaporates, and the mold-release agent film composed of the formulation of the invention remains on the surface of the mold. When, using known processes, such as vacuum casting, pressure gelation, or open casting, the casting resin composition 35 is cast into the mold thus prepared, the exothermic curing reaction of the thermoset molding composition starts from the mold wall, since the heated mold already has the activation energy needed. In this process, the reactive component (ii) is simultaneously incorporated 40 chemically into the matrix of the epoxy resin or onto its

surface by way of the radical R defined above and, where appropriate, also by way of the methoxysilane group. This ensures that the entire surface receives a hydrophobicizing impregnation during the curing reaction.

5 It is also possible here to bond compounds of the formula (II) chemically, directly or indirectly, to the surface of the cured molding which forms. During the curing reaction, the mold may be externally heated, or else cooled. After the gelling process, the moldings may be  
10 removed from the mold and cured completely in a further step. To this extent, it is also possible that the surface of an incompletely cured demolded molding which is subjected to post-curing is treated in advance with the mold-release agent of the invention. Any desired  
15 mold-release agent may be used here in the molding process. The temperatures used in the post-curing process here are usual and known per se, and are comparable with the molding temperatures.

20 The surfaces produced by the process described above exhibit hydrophobic properties, as are known for surfaces comprising silicones. There is a marked improvement both in hydrophobic properties and in hydrophobic stability. It is moreover possible to measure some recuperation of  
25 hydrophobic properties. However, it is apparent here that since the layer of the siloxanes is thin, the recuperation found with full-body silicone cannot reliably be provided. The hydrophobic properties have also proven to be unsuitable for instances where the  
30 surface has exposure to an abrasive process, for example where the surface is ground away by sandstorms. The application sector for the mold-release agent of the invention and for the moldings produced according to the invention is therefore mainly in the construction of  
35 switchgear, where difficult indoor conditions have to be withstood for long periods. Other usable application sectors are insulating parts for high-voltage switches, and outdoor insulation in a maritime atmosphere or where there is industrial pollution. Another significant factor  
40 for the invention is that all of the mechanical

properties and the non-surface-dependent electrical properties of the thermosets, for example of the epoxy resin, are retained unaltered by the modification. The examples below illustrate the invention.

5

Example 1

From 1 to 10 ml of 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane are added, with stirring, to 100 ml of an aqueous emulsion made from silanes with small amounts of 10 siloxanes (for example Aquathan 27/077 mold-release agent from the company Block Chemie KG, Mölln, Germany), and the mixture is homogenized for 5 minutes with continuous stirring. The resultant mold-release agent is processed within 24 hours.

15

Example 2

Each of 1, 3, 5, 7, and 10 ml of 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane is dissolved in a turbo stirrer, using 30 ml of dist. water. This solution is then stirred into 20 100 ml of Aquathan 27/077, as described in Example 1. The resultant mold-release agent is processed within 24 hours.

Example 3

25 Each of 1, 3, 5, 7, and 10 ml of 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane is mixed with 30 ml of isopropanol in a mixer and then stirred into 100 ml of Aquathan 27/077. The resultant mold-release agent is processed within 24 hours.

30

Example 4

100 ml of an aqueous emulsion made from short-chain siloxanes and silanes (for example Aquathan 10/050 mold-release agent from the company Block Chemie KG, Mölln, 35 Germany) are added dropwise to each of 1, 2, 4, 5.5, and 7.5 ml of 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane in a mixing system, and incorporated by stirring for at least 5 minutes. The mixture is processed within 12 hours.

Example 5

The procedure is based on that of Example 4. However, the primer is preemulsified in distilled water, using a turbo stirrer.

5

Example 6

The procedure is based on that of Example 4. However, the primer is dissolved in isopropanol, using a stirrer.

10   Example 7

Each of 1, 2, and 3 ml of 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane is added, with stirring, to 100 ml of a solvent-free mold-release mixture made from siloxanes and silanes (for example 365 mold-release concentrate from 15 the company Block Chemie KG, Mölln, Germany), with stirring. If all moisture is excluded, the resultant mixture can be stored for up to six months.

Example 8

20   The procedure is based on that of Example 7. However, the primer is preemulsified in distilled water, using a turbo stirrer.

Example 9

25   The procedure is based on that of Example 7. However, the primer is dissolved in isopropanol, using a stirrer.

Example 10 (Production of a molding by conventional vacuum casting)

30

a) Preparation of epoxy resin mixture: 100 parts of Cy 205 aromatic epoxy resin (from Ciba SC Ltd) are mixed with 300 parts of grade W12EST silanized powdered quartz (from Quarzwerke Frechen, Germany) in a dissolver, 35 evacuated in a pressure vessel, and then heated to a temperature in the range from 80 to 130°C. 95 parts of molten HT 907 hardener (from Ciba SC Ltd) and one part of DY 63 accelerator (from Ciba SC Ltd) were added to this premix in a static mixing system.

40

- b) Operations to the prepared mold: the mold is of stainless steel with a honed surface of surface quality defined by  $Ra < 0.1 \mu\text{m}$  and, respectively,  $Rz < 1 \mu\text{m}$ . It is preheated to at least  $80^\circ\text{C}$  and not more than  $120^\circ\text{C}$ . In  
5 each case, a mold-release agent as claimed in one of claims 1 to 9 is applied with the aid of a spray gun to all of the casting surfaces. After evaporation of the water or solvent, the remaining release agent is uniformly distributed.
- 10 c) Epoxy resin casting: the casting resin mixture prepared in section a) is heated to at least  $80^\circ\text{C}$  and not more than  $140^\circ\text{C}$ , and, in a vacuum container under vacuum, cast into the mold prepared as in section b). Once the  
15 curing reaction has concluded, the mold is removed from the vacuum container and the molding, shaped as a test specimen, is removed. For complete crosslinking, the test specimen is aged in a heated cabinet at  $140^\circ\text{C}$  for 24 hours. Tables 1 and 2 give test results from test  
20 specimens obtained in this way.

Example 11

Example 10 is repeated, but the epoxy resin mixture used is composed of 100 parts of CY184 resin (Ciba SC Ltd), 90 parts of HT907 hardener (Ciba SC Ltd), 1 part of DY63 accelerator (Ciba SC Ltd), and 300 parts of W12EST filler (Quarzwerke Frechen, Germany).

30

Example 12

Test specimens are produced as in Example 10 or 11 in such a way that the molded material mixture comprises slightly less hardener than needed for complete curing of  
35 the resin, and also using any desired mold-release agent. After demolding, the test specimens are cleaned with isopropanol and heated to  $90-110^\circ\text{C}$  in a heated cabinet. The mold-release agent of the invention is then applied with the aid of a spray gun to the surfaces of the test  
40 specimens. If required, a wiper may be used to distribute

the mold-release agent uniformly. The resultant treated specimens are heated to 140°C in a heated cabinet. This temperature is maintained for at least 30 minutes. The entire procedure from heating of the test specimens is  
5 repeated a second time. Heating the test specimens to 140°C thermally activates constituents which have not crosslinked. During this post-crosslinking, the resin which has not crosslinked reacts with the mold-release agent of the invention and forms a hydrophobic surface  
10 whose properties are not substantially different from those of the test specimens whose surfaces were hydrophobicized during molding.

Example 13 (Comparative example)  
15 The casting surfaces of the mold utilized in Example 10 are carefully cleaned with isopropanol. The casting surfaces are then prepared in a manner based on Example 10, section b), but Aquathan 27/077 mold-release agent from the company Block Chemie KG, Germany is used,  
20 this being an aqueous emulsion of polydimethylsiloxanes (proportion of constituents with mold-release action: 11.5%). The procedure then used is based on Examples 10 and 11, using the epoxy resin mixtures described in those examples.

25

Example 14 (Comparative example)  
The casting surfaces of the mold, the geometric  
30 dimensions of which are identical with those in Example 10, are carefully cleaned with isopropanol. No silicone-containing substances, such as mold-release agents or stoving oils, may be used on the mold at any time during its entire period of utilization. The casting surfaces are then prepared in a manner based on Example 10, section b), but Aquathan 96/329 mold-release agent from Block Chemie KG, Germany is used, this being an aqueous emulsion of synthetic oils (proportion of constituents with mold-release action: 15%). The procedure then used is based on Examples 10 and 11, using  
35  
40

the epoxy resin mixtures described in those examples. After casting, the residues of adhering mold-release agent are removed, using isopropanol. A technically clean epoxy resin surface is therefore achieved.

5

Test for hydrophobic stability

Hydrophobic stability was tested using the modified rotating-wheel dip test method (MRWDT). To assess recuperation of hydrophobic properties once they have 10 been lost, a cyclic test was carried out in a saline mist chamber. These test methods are described in detail in the following references (references 1 and 2):

[Reference 1] Kaltenborn et al.: "On the Electrical Performance of Different Insulating Materials in a 15 Rotating-Wheel-Dip-Test"; 1997 CEIPD, pp. 398-401, Minneapolis, 1997.

[Reference 2] H. Zhang, R. Hackam: "Surface Resistance and Hydrophobicity of HTV Silicone Rubber in the Presence of Salt-fog"; 1998 CEIDP, Atlanta 1998.

20

The conditions for the MRWDT test are as follows:

Test conditions 1:

- electrolyte conductivity: 0.5  $\kappa$  [mS/cm]
- electrical field: 0.6 [kV/cm]

25 Test conditions 2:

- electrolyte conductivity: 1.5  $\kappa$  [mS/cm]
- electrical field: 0.6 [kV/cm]

Test results

30 The average failure times of the various materials exhibited in the examples are given in Table 1.

Table 1 shows the results for test conditions 1.

Table 2 shows the results for test conditions 2.

35 Table 1 (Test conditions 1)

	Example e 1	Example e 4	Example e 6	Example 12 (Comparison)	Example 13 (Comparison)
Failure times (h)	576*	292	427	196	<1

40

\* Test terminated, no failure

It can be seen from Table 1 that the moldings produced according to the invention give markedly better results when compared with those produced conventionally.

5

Example 15

If the moldings produced according to the invention are additionally compared with silicones optimized for hydrophobic properties under more demanding conditions 10 (test conditions 2), here again the moldings produced according to the invention can be demonstrated to have markedly better hydrophobic stability. Results of Example 1 compared with Examples 13 and 14, and also with silicones from reference 1, are given in Table 2.

15

Table 2 (Test conditions 2)

	Example e 1	Example e a) from Ref. 1	Example e b) from Ref. 1	Example 12 (Comparison)	Example 13 (Comparison)
Failure times (h)	282	269	176	168	<1

It can be seen from Table 2 that the moldings produced according to the invention give markedly better results when compared with those produced conventionally.

25 Examples 2 to 9 also give results comparable with Example 1.

Recuperation of hydrophobic properties

A substantial advantage of the mold-release agents of the 30 invention as a coating material for electrical insulation is the capability of the insulating layer to regenerate spontaneously once hydrophobic properties have been lost. To assess this effect, various reference materials were compared with the materials of the invention after cyclic 35 aging in a saline mist chamber. The cycle included a 24-hour aging phase and a 24-hour recovery phase. The parameters set during the aging process were as follows:

Electrical field E: 0.6 kV/cm (a.c., 60 Hz)

Electrolyte conductivity  $\kappa$ : 0.5 mS/cm

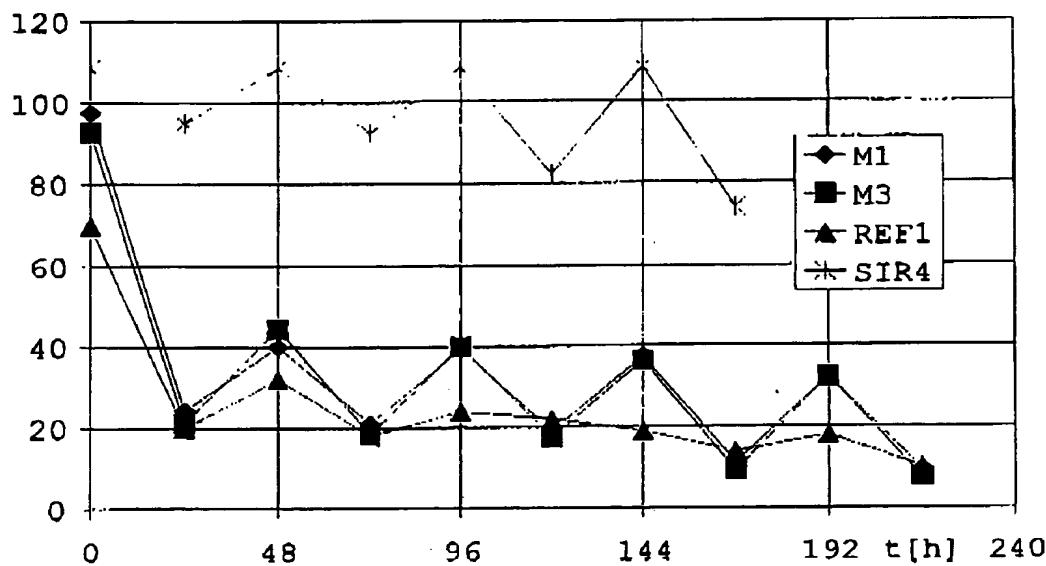
Spray pressure P: 0.54 ± 0.02 MPa

Throughflow rate: 1.6 ± 0.2 l/min

5 Test temperature T: 23 ± 2°C

Graphite disks of diameter 35 mm were adhesive-bonded to the ends of the test specimens of length 100 mm and diameter 30 mm, to give electrodes. The angle of contact  
10 is a variable which measures hydrophobic properties, and was measured at the start of each period. The results are seen in Figure 1.

15 Figure 1 (Comparison of recuperation of hydrophobic properties for various materials in a saline mist chamber)



M1 = Example 1

20 M3 = Example 7

REF1 = Example 11

SIR4 = silicone resin from Ref  
2

It will be seen that in comparison with a standard epoxy

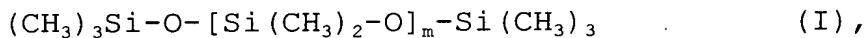
resin (REF1) the materials of the invention have markedly stronger recuperation of hydrophobic properties. When comparison is made with a silicone material, however, it will be seen that neither the smaller fall-off in the 5 hydrophobic properties of that material after the aging phase nor the recovery to around the initial values is achieved. This stems from the small thickness of the silicone layer active at the surface of the materials of the invention.

10/089298

JP Rec'd PCT/PTO 29 MAR 2002

What is claimed is

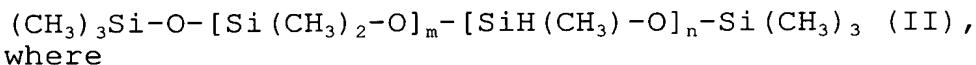
1. A mold-release agent for the production of thermoset moldings with a hydrophobicized surface, characterized in that this comprises (i) at least one compound with mold-release action, and also (ii) at least one reactive, where appropriate hydrolyzable, silane compound which is capable of reacting chemically with the uncured or incompletely cured thermoset surface.
2. The mold-release agent as claimed in claim 1, characterized in that the compound with mold-release action is a silicone compound.
3. The mold-release agent as claimed in claim 1 or 2, characterized in that this comprises (iii) other additives where appropriate, preferably aqueous and/or non-aqueous solvents.
4. The mold-release agent as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that this comprises, as compound with mold-release action [component (i)], a polydimethylsiloxane of the general formula (I),



where

m is zero or an integer from 1 to 1 000, preferably an integer from 10 to 50.

5. The mold-release agent as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that this also comprises, as compound with mold-release action, at least one silane of the general formula (II):

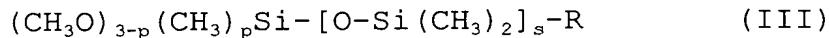


m is as defined in claim 4, and

n is an integer from 1 to 50, preferably an integer from 1 to 10, and the dimethylsilyoxy groups and the methylhydrosilyloxy groups in the molecule have been arranged in any desired sequence, and where the compound(s) of formula (II) is/are present in concentrations of

from 0.1% by weight to 50.0% by weight, preferably from 1.5% by weight to 5.0% by weight, based on the weight of the compounds present of the formula (I).

6. The mold-release agent as claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that this comprises, as reactive silane compound [component (ii)], at least one compound of the general formula (III):



where

P is zero, 1, 2, or 3, preferably zero or 1,  
s is zero or an integer from 1 to 100, preferably from zero to 10,  
R is a bivalent, unsubstituted or hydroxyl-substituted, organic radical which has one or more reactive groups capable of reacting chemically with an epoxy resin.

7. The mold-release agent as claimed in claim 6, characterized in that this comprises a compound of the formula (III) which has, as reactive group, hydroxyl, amino, the isocyanate group, an ester group, preferably an acetyl ester group, and/or glycidyl, preferably a 3-glycidoxypropyl radical of the formula (IV):

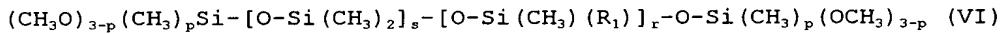


where p is preferably zero or 1, preferably zero, and s is preferably zero.

8. The mold-release agent as claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that this comprises, as reactive silane compound 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane and/or 3-glycidoxypropylmethyldimethoxysilane.
9. The mold-release agent as claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that this comprises, as reactive silane compound, m-amino-phenyltrimethoxysilanes, p-aminophenyltrimethoxysilanes, 3-(m-aminophenoxy)propyltrimethoxy-silanes,

and/or {3-(2-aminoethyl)aminopropyl}-trimethoxysilanes.

10. The mold-release agent as claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that this comprises, as reactive silane compound, acetoxy-methyltrimethoxysilane, acetoxypropyltrimethoxy-silane, hydroxymethyltriethoxysilane, hydroxy-methyltrimethylsilane, and/or isocyanatopropyl-triethoxysilane.
11. The mold-release agent as claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that this comprises, as reactive compound of component (ii), a compound of the general formula (VI):



where

r is an integer from 1 to 5, preferably 1, 2, or 3,  
 $\text{R}_1$ , independently of one another, are as defined for R as claimed in any of claims 6 to 9, and s is as defined in claim 6, where the radicals  $-\text{O-Si}(\text{CH}_3)_2-$  and  $-\text{O-Si}(\text{CH}_3)(\text{R}_1)$  in the molecule have been arranged in any desired sequence.

12. The mold-release agent as claimed in any of claims 1 to 11, characterized in that this is an oil-in-water emulsion.
13. The mold-release agent as claimed in any of claims 1 to 12, characterized in that the incompletely cured thermoset surface is the surface which forms in situ in the molding process and/or the surface of an incompletely cured molding subjected to post-curing.
14. The use of a mold-release agent as claimed in any of claims 1 to 13 in a molding process and/or in a post-curing process for producing thermoset moldings with a hydrophobicized surface.

15. The use as claimed in claim 14 for producing moldings from thermoset molding compositions, preferably from polycondensates or polyadducts, which, where appropriate, comprise conventional additives known per se.
16. The use as claimed in claim 15, characterized in that the thermoset molding compositions are curable phenol-formaldehyde plastics, curable bisphenol resins, curable urea-formaldehyde plastics, polyimides, polybenzimidazoles, epoxy resins, unsaturated polyester resins, DAP resins, curable melamine-phenol-formaldehyde molding compositions, or crosslinked polyurethanes, and/or are present at least to the extent that these are capable of reacting chemically with the reactive silane compound [component (ii) as claimed in claim 1], preferably aromatic and/or cyclo-aliphatic epoxy resins, or else, PU molding compositions.
17. The use as claimed in any of claims 14 or 16 for the production of moldings using, as is known in the electrical industry, filled epoxy resins or PU resins.
18. A process for producing thermoset moldings with a hydrophobicized surface, in which, in a molding process, the moldings are demolded using a mold-release agent, characterized in that a mold-release agent as claimed in any of claim 1 to 13 is used in the molding process
19. A process for producing thermoset moldings with a hydrophobicized surface, in which, in a molding process, the moldings are demolded using a mold-release agent, characterized in that the material used for the thermoset moldings comprises a demoldable, incompletely cured molded material, and in that after demolding the moldings are hydrophobicized with the aid of a mold-release agent as claimed in any of claims 1 to 13.
20. The moldings produced as claimed in claim 18 or 19.

Abstract

Mold-release agent for producing thermoset moldings with a hydrophobicized surface, where the agent comprises (I) at least one compound with mold-release action, and also (ii) at least one reactive, where appropriate hydrolyzable, silane compound, which is capable of reacting chemically in situ with the thermoset surface which forms during the molding process. The use of a mold-release agent of this type in a molding process and/or in a post-curing process for the production of thermoset moldings with a hydrophobicized surface, and also the moldings produced in this way

What is claimed is

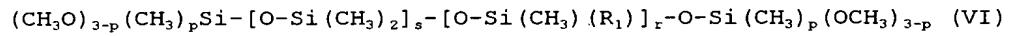
1. A mold-release agent for the production of thermoset moldings with a hydrophobicized surface, characterized in that this comprises (i) at least one polydimethylsiloxane with mold-release action, and also (ii) at least one reactive, where appropriate hydrolyzable, silane compound which is capable of reacting chemically *in situ* with the thermoset surface which forms during the molding process, and the proportion of reactive silane of component (ii) is in the range from 5 per thousand (by weight) to 5% by weight, based on the total weight of components (i) and (ii).
2. The mold-release agent as claimed in claim 1, characterized in that the proportion of reactive silane of component (ii) is from 0.1 to 2% by weight, based on the total weight of components (i) and (ii).
3. The mold-release agent as claimed in claim 1 or 2, characterized in that this comprises (iii) other additives where appropriate, preferably aqueous and/or non-aqueous solvents.
4. The mold-release agent as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that this comprises, as compound with mold-release action [component (i)], a polydimethylsiloxane of the general formula (I),



where

m is zero or an integer from 1 to 1 000, preferably  
an integer from 10 to 50.

10. The mold-release agent as claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that this comprises, as reactive silane compound, acetoxy-methyltrimethoxysilane, acetoxypropyltrimethoxysilane, hydroxymethyltriethoxysilane, hydroxy-methyltrimethylsilane, and/or isocyanatopropyl-triethoxysilane.
11. The mold-release agent as claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that this comprises, as reactive compound of component (ii), a compound of the general formula (VI):



where

r is an integer from 1 to 5, preferably 1, 2, or 3,

R<sub>1</sub>, independently of one another, are as defined for R as claimed in any of claims 6 to 9, and s is as defined in claim 6,

where the radicals  $-O-Si(CH_3)_2-$  and  $-O-Si(CH_3)(R_1)$  in the molecule have been arranged in any desired sequence.

12. The mold-release agent as claimed in any of claims 1 to 11, characterized in that this is an oil-in-water emulsion.
13. The use of the mold-release agent as claimed in any of claims 1 to 12 for the production of thermoset moldings with a hydrophobicized surface.
14. The use as claimed in claim 13 for producing moldings from thermoset molding compositions, preferably from polycondensates or polyadducts, which, where appropriate, comprise conventional additives known per se.
15. The use as claimed in claim 14, characterized in that the thermoset molding compositions are curable phenol-formaldehyde plastics, curable bisphenol resins, curable urea-formaldehyde plastics, polyimides, polybenzimidazoles, epoxy resins, unsaturated polyester resins, DAP resins, curable melamine-phenol-formaldehyde molding compositions, or crosslinked polyurethanes, preferably aromatic and/or cycloaliphatic epoxy resins, or else PU casting compositions.
16. The use as claimed in any of claims 13 to 15 for the production of moldings using, as is known in the electrical industry, filled epoxy resins or PU resins.
17. A process for producing thermoset moldings with a hydrophobicized surface, characterized in that in the molding process use is made of a mold-release agent as claimed in any of claims 1 to 12.

18. The moldings produced as claimed in claim 17.

**GERMAN APPLICATION TEXT (AFTER  
CHAPTER II), TO BE USED IN THE NATIONAL  
PHASE**

## **Formtrennmittel für duroplastische Formteile**

### Geltungsbereich

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Formtrennmittel, welches insbesondere in der Verarbeitung von duroplastischen Formteilen verwendbar ist. Erfindungsgemäss bewirkt das Formtrennmittel die leichte Trennung des Formteils von der Giessform sowie die gleichzeitige chemische Anbindung  
10 kurzkettiger und/oder langkettiger Silikonverbindungen auf der Oberfläche des duroplastischen Formteils. Dadurch wird eine wirkungsvolle Hydrophobisierung der Formteiloberfläche erreicht.

15 Technisches Gebiet

Duroplastische Werkstoffe, insbesondere Epoxidharze, werden als elektrische Isolierstoffe im Bereich der Mittelspannungs- und Hochspannungstechnik, beispielsweise für den Bau von Schaltanlagen, auf breiter Basis eingesetzt. Die heute  
20 bekannten Isolierstoffe weisen meist genügend gute elektrische Eigenschaften auf. Deshalb werden hinsichtlich der Einsatzfähigkeit von solchen Isolierstoffen zusätzlich auch hohe Anforderungen an die mechanischen Eigenschaften gestellt, insbesondere an die mechanische Festigkeit, mechanische Flexibilität, an das Fremdschichtverhalten und an  
25 die Resistenz gegen die komplexen elektrischen und klimatischen Belastungen bei hoher Luftfeuchtigkeit. Im weiteren werden als bevorzugte Ausführungsform insbesondere Epoxidharze behandelt. Analoges gilt für andere duroplastische  
30 Werkstoffe.

Trotz der hervorragenden Eigenschaften der Epoxidharze als Isoliermaterial ist deren Einsatz im wesentlichen auf Anwendungen in Innenräumen beschränkt geblieben. Verbrei-

tete Anwendungsgebiete von Epoxidharzen sind Isolationsmaterialien, beispielsweise in Messwandlern, Durchführungen, Leistungsschaltern, Trockentransformatoren und elektrischen Maschinen. In Freiluftanwendungen werden

5 Isolationen aus Epoxidharzen nur selten eingesetzt. Die Ursachen hierfür sind in erster Linie in der mangelnden Beständigkeit gegen UV-Strahlung und dem Fremdschichtverhalten zu finden. Ein wesentlicher Aspekt dabei ist die geringe Widerstandsfähigkeit gegenüber komplexen elektrischen und klimatischen Beanspruchungen. Untersuchungen haben gezeigt, dass es auch bei Innenraumanlagen zum Versagen von Isolierteilen kommen kann. Befindet sich beispielsweise eine Ablagerung von Fremdschichten auf der Oberfläche des Formteils und kann eine Betauung nicht

10 ausgeschlossen werden, so treten partiell Belastungen auf, die deutlich über denen von Freiluftanlagen liegen und somit verstärkt zum Versagen führen. Solche Bedingungen werden auch als erschwerte Innenraumbedingungen bezeichnet.

15

20 Kommt es unter den erwähnten Bedingungen zur Betauung der Oberflächen, so ist die isolierende Wirkung wesentlich von der wasserabweisenden Wirkung (Hydrophobie) der Oberfläche abhängig. Bei stark hydrophoben Oberflächen, wie sie bei einigen Silikonen auftreten, bilden sich Taubeläge in Form

25 einzelner, voneinander getrennter Tröpfchen aus. Bei hydrophilen Oberflächen bildet sich jedoch in der Regel bei der Benetzung mit einer Flüssigkeit ein kohärenter Filmbelag, welcher zu einem Überschlag des Isolators führen kann. Deshalb ist eine hydrophobe Oberfläche von grossem Vorteil.

30 Aufgrund des polaren Charakters der Epoxidharz-Matrix weisen Epoxidharz-Oberflächen, sowie eine grosse Anzahl weiterer duroplastischer Harzoberflächen, keine hydrophoben Eigenschaften auf.

### Stand der Technik

Zur Verbesserung der hydrophoben Oberflächeneigenschaften wurden bereits unterschiedliche Methoden vorgeschlagen. Im US 4,537,803 wird beispielsweise die Zugabe eines polymerisierbaren Silikonöls zum Epoxidharz-Gemisch beansprucht. US 5,306,747 betrifft die Zugabe eines modifizierten Silikonöls, welches mit dem Harzsystem chemisch reagieren kann. Weitere Vorschläge beinhalten ebenso die Zugabe von Verbindungen auf Silikonbasis zum Epoxidharzgemisch. Alle diese Methoden haben grundsätzlich den Nachteil, dass die zu polymerisierende, duroplastische Matrix durch die Zugabe der Silikonverbindung verändert wird. So können die physikalischen Eigenschaften, das Reaktionsverhalten, die Fliess- und Bearbeitungseigenschaften derart verändert werden, dass beispielsweise Entmischungserscheinungen oder elektrische Entladungen in Hohlräumen auftreten.

### Darstellung der Erfindung

Es hat sich gezeigt, dass gemäss dem Verfahren der vorliegenden Erfindung alle die durch die Zugabe der Silikonverbindung zur Matrix genannten Nachteile behoben werden bzw. gar nicht entstehen, wenn es gelingt, nur die Oberfläche des Formteils in genügender Weise zu hydrophobieren. Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass es möglich ist, ohne einen zusätzlichen Verfahrensschritt, nur die Oberfläche der Formteile im Formgebungsverfahren zu hydrophobieren, wenn man als Formtrennmittel eine Mischung verwendet, welche (i) mindestens eine entformend wirkende Verbindung, vorzugsweise eine Silikonverbindung, sowie (ii) mindestens eine reaktive Silanverbindung, welche mit der im Formgebungsverfahren sich bildenden Epoxidharz-Oberfläche chemisch zu reagieren vermag, enthält. Das erfindungsgemäße Formtrennmittel kann (iii) gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe bzw. Additive, wie beispielsweise wässrige

und/oder nicht-wässerige Lösungsmittel, enthalten. Überraschend ist, dass der Komponente (i), d.i. der entformend wirkenden Silikonverbindung, die Komponente (ii), d.i. die reaktive Silanverbindung, zugesetzt werden kann, ohne dass  
5 diese die entformende Wirkung der Komponente (i) merklich behindert. Gleichzeitig vermag die reaktive Komponente (ii) während der Formgebung bzw. im Entformungsvorgang *in situ* mit der sich bildenden Oberfläche des Formteils zu reagieren. Dabei bildet sich eine stabile gleichmässige dünne  
10 hydrophobe silikonhaltige Schicht auf der Oberfläche des Formteils. Die Oberfläche des Formteils wird chemisch derart modifiziert, dass diese unter erschwerten Innenraumbedingungen eine deutlich höhere Hydrophobie und eine deutlich höhere Hydrophobiebeständigkeit aufweist, so dass  
15 solche oberflächen-modifizierten Formteile mit Vorteil als Isolierteile in der Mittel- und Hochspannungstechnik verwendet werden können. Erfindungsgemäss können dabei die an sich bekannten Formstoffsysteme und auch die Verfahrensweisen zu deren Herstellung unverändert beibehalten werden.  
20 Deren physikalische Eigenschaften und deren Verhalten im Formgebungsverfahren werden nicht verändert. In diesem Sinne wird das erfindungsgemässe Formtrennmittel aufgrund der sehr adhesiven Eigenschaften von Epoxidharzen dazu verwendet, solche Formteile ohne Verkleben in der Form  
25 fertigen zu können und gleichzeitig in demselben Verfahrensschritt *in situ* die Oberfläche des gebildeten Formteils wirkungsvoll zu hydrophobieren.

Die vorliegende Erfindung ist in den Patentansprüchen definiert. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein Formtrennmittel für die Herstellung von duroplastischen Formteilen mit hydrophobierter Oberfläche, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass dieses (i) mindestens eine entformend wirkende Verbindung, vorzugsweise eine Silikonverbin-

dung, sowie (ii) mindestens eine reaktive, gegebenenfalls hydrolysierbare, Silanverbindung enthält, welche mit der nicht ausgehärteten oder nicht vollständig ausgehärteten duroplastischen Oberfläche chemisch zu reagieren vermag.

- 5 Das erfindungsgemäße Formtrennmittel kann (iii) gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe, wie beispielsweise wässrige und/oder nicht-wässrige Lösungsmittel, enthalten.
- 10 Unter dem Begriff "nicht ausgehärtete oder nicht vollständig ausgehärtete duroplastische Oberfläche" ist die im Formgebungsverfahren *in situ* sich bildende Oberfläche zu verstehen. Ebenso fällt unter diesen Begriff beispielsweise die Oberfläche eines entformten nicht vollständig
- 15 ausgehärteten Formkörpers, der einer Nachhärtung unterzogen wird. Das erfindungsgemäße Formtrennmittel kann in diesem Sinne als Entformungsmittel und Hydrophobierungsmittel im Formgebungsverfahren und/oder als Hydrophobierungsmittel im Nachhärtungsverfahren eingesetzt werden, wobei die oben
- 20 erwähnten vorteilhaften Eigenschaften erhalten werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung des erfindungsgemäßen Formtrennmittels im Formgebungsverfahren und/oder im Nachhärtungsverfahren für die Herstellung von duroplastischen Formteilen mit hydrophobierter Oberfläche.

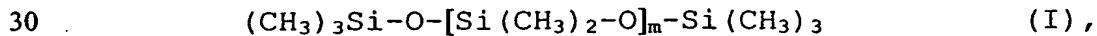
Die Erfindung betrifft im weiteren ein Verfahren zur Herstellung von duroplastischen Formteilen mit hydrophobierter Oberfläche, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man im

- 30 Formgebungsverfahren ein Formtrennmittel verwendet, welches (i) mindestens eine entformend wirkende Verbindung, vorzugsweise eine Silikonverbindung, sowie (ii) mindestens eine reaktive, gegebenenfalls hydrolysierbare, Silanverbindung enthält, welche mit der im Formgebungsverfahren

sich bildenden duroplastischen Oberfläche *in situ* chemisch zu reagieren vermag.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch die erfindungs-  
5 gemäss hergestellten duroplastischen Formteile.

Formtrennmittel für duroplastische Werkstoffe sowie deren Einsatz und Funktion in Formgebungsverfahren sind an sich  
10 bekannt. Als trennwirksame Komponenten werden sehr oft an sich bekannte Silikone bzw. Polymethylsiloxane, welche endständig Trimethylsilylgruppen enthalten und Gemische solcher Verbindungen, verwendet. Solche Silikone und deren Gemische können gegebenenfalls zusätzlich trennwirksame  
15 Verbindungen in Form von Silanen enthalten, wie solche im weiteren als Verbindungen der allgemeinen Formel (II) definiert sind. Der Anteil aller trennwirksamen Bestandteile kann in einem Bereich von 1 Gew.-% bis 98 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Trennmittels liegen. Als optimal  
20 haben sich bisher 11,5 Gew.-% bis 15 Gew.-% und 85 Gew.-% bis 98 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Trennmittels erwiesen. Der Rest des Trennmittels besteht aus der im weiteren definierten reaktiven Silanverbindung [Komponente (ii)] sowie aus wässerigen oder nicht-wässerigen Lösungsmitteln und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen.  
25 Wesentlich für die entformende Wirkung des erfindungsgemässen Formtrennmittels ist der Anteil an bevorzugten Polydimethylsiloxanen der allgemeinen Formel (I),



worin

m Null eine ganze Zahl von 1 bis 1000, vorzugsweise eine ganze Zahl von 10 bis 50, bedeutet.

Die Stockpunkte der Verbindungen der Formel (I) liegen vorzugsweise im Bereich von -50°C bis 0°C, deren Siedepunkte vorzugsweise über 80°C (>80°C) und deren Molekulargewicht vorzugsweise im Bereich von 162 bis 74000.

5

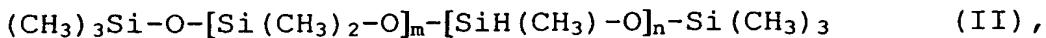
Als entformend wirkende Verbindungen können aber nicht nur Polydimethylsiloxane eingesetzt werden. So sind auch Siloxane bekannt, welche funktionelle Gruppen oder anstelle der Methylgruppen auch Äthylgruppen enthalten. Solche

10 Verbindungen wirken ebenfalls entformend und können im Rahmen der vorliegenden Erfindung zusammen oder anstelle von Verbindungen der Formel (I) eingesetzt werden.

Gemische der Verbindungen der Formel (I) können gegebenenfalls wie erwähnt weitere trennwirksame Silane, vorzugs-

15 weise der allgemeinen Formel (II), als Beimengung, das heisst in Konzentrationen von 0.01 Gew.-% bis 50.0 Gew.-%, vorzugsweise von 1,5 Gew.-% bis 5.0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der anwesenden Verbindungen der Formel (I), enthalten. Die genannten Silane entsprechen vorzugsweise der

20 allgemeinen Formel (II):

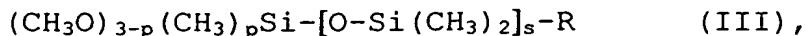


worin

25 m die oben angegebene Bedeutung hat und  
n eine ganze Zahl von 1 bis 50 , vorzugsweise eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet, und die Dimethylsilyloxygruppen und die Methylhydrosilyloxygruppen im Molekül in beliebiger Reihenfolge angeordnet sind.

30 Wesentlicher Bestandteil zur Erfüllung der Aufgaben der Erfindung ist die reaktive Silanverbindung (im weiteren

auch als "Primer" bezeichnet). Bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (III):



5

worin

p Null, 1, 2 oder 3, vorzugsweise Null oder 1,

s Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 100, vorzugsweise Null bis 10,

10 R einen zweiseitigen, gegebenenfalls durch Hydroxyl substituierten, organischen Rest, welcher eine oder mehrere reaktive Gruppen trägt, welche mit einem Epoxidharz chemisch zu reagieren vermögen, bedeuten.

In der Verbindung der Formel (III) kann die Methylsilylgruppe auch z. B. durch Ethylsilyl ersetzt sein. Ebenso kann Trimethoxysilyl durch Triethoxysilyl ersetzt sein. In diesem Sinne steht der Ausdruck Methyl jeweils unabhängig voneinander auch für Ethyl, Propyl oder Butyl.

20 Die genannten reaktiven Gruppen sind vorzugsweise ausgewählt aus Glycidyl, Hydroxy, Amino (-NH<sub>2</sub>) und/oder die Isocyanatgruppe (-N=C=O). Als reaktive Gruppe kommt auch eine Estergruppe, beispielsweise eine Acylestergruppe infrage, welche nach intermediärer Hydrolyse eine Verbindung ergibt, die mit der Matrix chemisch reagieren kann.

25 R in der Verbindung der allgemeinen Formel (III) bedeutet vorzugsweise einen 3-Glycidoxypiprylrest der Formel (IV):

30



wobei p vorzugsweise Null oder 1, vorzugsweise Null und s vorzugsweise Null bedeuten. Bevorzugt sind 3-Glycidox-

propyl-trimethoxysilan und 3-Glycidoxypipropyl-(methyl)dimethoxysilan.

Bedeutet R einen Rest, welcher eine reaktive Gruppe trägt,  
5 so entspricht dieser Rest vorzugsweise der Formel (V):

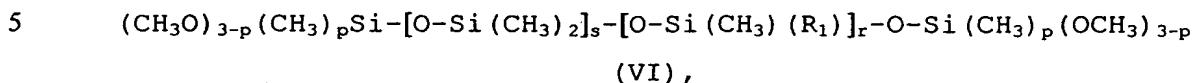
-A-(reaktive Gruppe) (V),

worin

- 10 A einen zweiwertigen gesättigten oder ungesättigten alifatischen Rest, der ein oder mehrere Sauerstoffatome und/oder -NH-Gruppen enthalten kann, einen zweiwertigen cycloalifatischen Rest, einen zweiwertigen aromatischen Rest oder einen gesättigten oder ungesättigten alifatischen Rest, der ein oder mehrere Sauerstoffatome und/oder -NH-Gruppen enthalten kann und durch Phenylen substituiert ist, wobei jeweils an eine freie Valenz dieses zweiwertigen Restes eine reaktive Gruppe gebunden ist, bedeutet.
- 20 A als zweiwertiger gesättigter oder ungesättigter alifatischer Rest bedeutet vorzugsweise einen Rest der Formel  $-(CH_2)_t-$ , worin t eine ganze Zahl von 1 bis 4, vorzugsweise 2, 3 oder 4, bedeutet.
- 25 A als zweiwertiger cycloalifatischer Rest bedeutet vorzugsweise Cyclohexylen; als zweiwertiger aromatischer Rest vorzugsweise Phenylen, vorzugsweise metha- oder para-Phenylen.
- 30 A als gesättigter oder ungesättigter alifatischer Rest, welcher durch Phenylen substituiert ist, wobei jeweils eine freie Valenz durch die reaktive Gruppe besetzt ist, bedeutet vorzugsweise  $-(CH_2)_t-(C_6H_4)-$ , wobei die reaktive Gruppe vorzugsweise an das Phenylen, vorzugsweise in metha- oder para-Stellung, gebunden ist.

- Bevorzugte Verbindungen der Formel (III), welche einen Rest der Formel (V) aufweisen, sind beispielsweise  
m-Aminophenyltrimethoxysilane  $[H_2N-(C_6H_4)-Si(OCH_3)_3]$ ,  
5 p-Aminophenyltrimethoxysilane  $[H_2N-(C_6H_4)Si(OCH_3)_3]$ ,  
3-(m-Aminophenoxy)propyltrimethoxysilane  $[H_2N-(C_6H_4)-OCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3]$ , {3-(2-Aminoethyl)aminopropyl}tri-  
methoxysilane  $[H_2NCH_2CH_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3]$ .
- 10 Reaktive Verbindungen der Formel (III), welche Estergruppen enthalten, sind z.B.  
Acetoxyethyltrimethoxysilan  $[CH_3COOCH_2Si(OCH_3)_3]$  oder  
Acetoxypropyltrimethoxysilan  $[CH_3COO(CH_2)_3Si(OCH_3)_3]$ .
- 15 Reaktive Verbindungen der Formel (III), welche eine Hydroxylgruppe aufweisen sind z.B. Hydroxymethyltriethoxysilan  $[HO-CH_2-Si(C_2H_5)_3]$ , oder Hydroxymethyltrimethylsilan  $[HO-CH_2-Si(CH_3)_3]$ .
- 20 Isocyanatopropyltriethoxysilan  $[OCN-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3]$  ist ein Beispiel für eine Verbindung der Formel (III), welche eine Isocyanatgruppe enthält.
- Die Verbindungen der Formel (III) sowie deren Herstellung sind an sich bekannt und sind ausführlich in der Literatur beschrieben worden.
- 25 Bevorzugt sind auch komplexere Verbindungen mit mehreren reaktiven Gruppen entsprechend dem Substituent R und mit

zahlreicheren Methoxysilan gruppen, wie beispielsweise Verbindungen der allgemeinen Formel (VI):



worin

r eine ganze Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 1, 2 oder 3,  
10 bedeutet,

R<sub>1</sub> unabhängig voneinander eine der oben angegebenen Bedeutungen von R, und

s die oben angegebene Bedeutung haben, wobei die Reste  
 $-O-Si(CH_3)_2-$  und  $-O-Si(CH_3)(R_1)-$  im Molekül in beliebiger  
15 Reihenfolge angeordnet sind.

Für die Herstellung des erfindungsgemässen Formtrennmittels wird vorzugsweise vorerst die Komponente (i), d.i. die entformend wirkende Verbindung, in einem nicht-wässrigen Lö-

20 sungsmittel gelöst oder auf wässriger Basis als Emulsion zubereitet. Die Verwendung von organischen Lösungsmitteln erfordert jedoch die Beherrschung aller relevanten Gefahren für die Gesundheit der Anwender und der Umwelt. Deshalb ist eine Emulsion in Wasser zu bevorzugen. Die wässrige Emulsion stellt man in an sich bekannter Weise unter Verwendung von Emulgatoren her. Bevorzugte Emulgatoren sind beispielsweise Organosilyl- oder Organosiloxanylcarbonsäuren, alkylsyloxy-substituierte Alkylpolyethylenetherverbindungen.

30 Hierauf setzt man der Lösung oder der wässrigen Emulsion die Komponente (ii), d.i. die reaktive Silanverbindung (III) und/oder (VI) zu, wobei man diese bei Verwendung von Wasser vorzugsweise ebenfalls emulgiert. Man kann aber die Komponenten in jeder beliebiger Reihenfolge separat oder

zusammen im Lösungsmittel auflösen oder in Wasser emulgieren.

Das erfindungsgemäße Trennmittel besteht vorwiegend aus  
5 dem Gemisch der gelösten oder emulgierten trennwirksamen Komponente (i) und dem Primer, d.i. der reaktiven Komponente (ii). Dabei ist das Mischungsverhältnis zwischen der trennwirksamen Komponente (i) und der reaktiven Komponente (ii) von Bedeutung und kann je nach den verwendeten Verbindungen optimiert werden. Für ein System basierend auf Polydimethylsiloxan, worin n durchschnittlich 10-50 bedeutet, wird mit einem Primeranteil von 1 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung ein sehr wirksames Formtrennmittel erhalten. Der Primeranteil kann bis auf 5 Promille bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung reduziert werden.  
15 Dabei verringert sich die Menge des chemisch gebundenen Siloxans auf der Epoxidharz-Oberfläche. Wird der Primeranteil weiter verringert, so ist die homogene und geschlossene Anbindung der Siloxane an die Epoxidharzoberfläche nicht mehr gewährleistet. Erhöht man den Primeranteil, so nimmt die Trennwirkung der trennwirksamen Komponente (i) gegenüber der Formwandung ab. Der Primeranteil, bzw. der Anteil an reaktivem Silan der Komponente (ii), liegt deshalb vorzugsweise zwischen 5 Promille und 5 Gew.-%, vorzugsweise  
20 zwischen 0.1 Gew.-% und 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Formtrennmittels.  
25

Bei wasserhaltigen Formtrennmitteln ergibt sich beim Hinzufügen des Primers eine zumindest teilweise Hydrolyse der in der Komponente (ii) enthaltenen Methoxygruppen. Für lösungsmittelhaltige und im wesentlichen wasserfreie Formtrennmittel erfolgt die Hydrolyse der Methoxygruppen vorwiegend über die Luftfeuchtigkeit. Die Hydrolyse aller Methoxygruppen bzw. die gesamte Vernetzung erfolgt in der

Regel nach dem Aufbringen auf die Oberfläche des Formteils durch die Luftfeuchtigkeit.

- Ein Trennmittel auf der Basis einer Öl-in-Wasser-Emulsion
- 5 erfordert in der Regel eine vorgeheizte Giessform für die Verarbeitung. Diese Forderung wird jedoch in den meisten Fällen in der Verarbeitung von Giessharzen erfüllt. Um die Emulgierbarkeit zu erhöhen, kann dem Formtrennmittel ein Tenside oder ein Gemisch von Tensiden zugesetzt werden. Der
- 10 Anteil des Tensids ist vorzugsweise im Bereich von 0.002 Gew.-% bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0.05 Gew.-% bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemässen Formtrennmittels.
- 15 Als duroplastisch härtbare Masse kann man erfindungsgemäss die an sich bekannten duroplastischen Formmassen verwenden. Duroplastische Kunststoffe sind aus der Literatur in grosser Zahl bekannt. Sie sind im Formkörper mindestens in dem Masse enthalten, dass diese duroplastischen Massen mit der
- 20 reaktiven Silanverbindung [Komponente (ii)] wirksam chemisch zu reagieren vermögen. Duroplastische Formmassen sind beispielsweise Polykondensate und Polyaddukte. Polykondensate sind beispielsweise härtbare Phenol/-Formaldehyd Kunststoffe, härtbare Bisphenolharze, härtbare
- 25 Harnstoff/Formaldehyd-Kunststoffe, Polyimide, Polybenzimidazole. Duroplastische Kunststoffe in Form von Polyaddukten sind beispielsweise Epoxidharze, Formmassen aus ungesättigten Polyesterharzen, DAP-Harze (Polydi-allylphthalate), härtbare Melamin/Phenol/Formaldehyd-Form-
- 30 massen, oder vernetzte Polyurethane. Bevorzugt sind diejenigen mit guten elektrischen Eigenschaften, vorzugsweise aromatische und cycloaliphatische Epoxidharze, sowie PUR-Giessmassen, insbesondere an sich bekannte in der Elektroindustrie verwendete gefüllte Epoxidharze und PUR-Harze. Als Füllstoffe kommen vorzugsweise Quarzmehl,

Aluminiumoxid, Dolomite in verschiedenen an sich bekannten Mahlungen sowie solche mit silanisierten Oberflächen zum Einsatz.

- 5 Als Zusätze für duroplastische Massen in Form von Polykondensaten oder Polyaddukten können beispielsweise, neben dem Harz/Härter/Beschleuniger-System für Duroplaste, Trennmittel, Gleitmittel, Füllstoffe, Pigmente, Haftvermittler, Stabilisatoren und Inhibitoren verwendet werden. Solche
- 10 Verbindungen sind an sich bekannt.

Bei der Anwendung des Formtrennmittels wird dieses auf die aufgeheizte Formwandung mittels an sich bekannten Methoden aufgetragen. Solche Methoden sind beispielsweise Besprühen, Bepinseln, Auftrag mit Lappen und/oder Tauchen. Die Form kann aus verschiedenen Metallen, bevorzugt aus Stahl, Kupfer und Aluminium, aber auch aus silikatischen Gläsern, Keramiken, bestehen. Bevorzugt besteht die Form aus einem Material auf der Basis von Stahl, Aluminium oder aus polymeren Materialien, wie beispielsweise aus gefüllten Epoxidharzen. Als wichtiger Prozessparameter hat sich die Oberflächenrauheit der Giessformwandung herausgestellt. Die Oberflächen sollten eine möglichst geringe Rauheit aufweisen, wie sie bevorzugt beim Honen oder Läppen von Stahl auftritt. Die Temperatur der Formwandung kann zwischen 20°C und 180°C betragen. Vorzugsweise werden Temperaturen zwischen 60°C und 140°C eingestellt. Nach dem Auftrag des erfundungsgemäßen Trennmittels verdunstet das Lösungsmittel und ein Trennmittelfilm bestehend aus der erfundungsgemäßen Zusammensetzung bleibt auf der Oberfläche der Form zurück. Beim Verguss der Giessharzmasse mit bekannten Verfahren wie dem Vakuum-Verguss, dem Druckgelierverfahren oder dem freien Verguss, in die derart vorbereitete Form beginnt die exotherme Aushärtungsreaktion der duroplasti-

schen Formmasse von der Formwandung aus, da die aufgeheizte Giessform die notwendige Aktivierungsenergie bereithält. Dabei wird gleichzeitig die reaktive Komponente (ii) über den oben definierten Rest R und gegebenenfalls auch über

5 die Methoxysilangruppe chemisch in die Matrix des Epoxidharzes bzw. an deren Oberfläche eingebunden. Somit ist sichergestellt, dass die gesamte Oberfläche während der Härtungsreaktion hydrophobierend imprägniert wird. Dabei ist es möglich, dass auch Verbindungen der Formel (II)

10 direkt oder indirekt an die Oberfläche des sich bildenden gehärteten Formteils chemisch gebunden werden. Die Giessform kann während der Aushärtungsreaktion extern beheizt oder auch gekühlt werden. Nach dem Gelierprozess können die Formteile der Form entnommen und in einem weiteren Schritt

15 vollständig ausgehärtet werden. In diesem Sinn ist es auch möglich die Oberfläche eines entformten nicht vollständig ausgehärteten Formkörpers, der einer Nachhärtung unterzogen wird, vorgängig mit dem erfindungsgemässen Formtrennmittel zu behandeln, wobei im Formgebungsprozess ein beliebiges

20 Formtrennmittel eingesetzt werden kann. Dabei werden im Nachhärtungsverfahren übliche an sich bekannte Temperaturen verwendet, welche mit den Formgebungstemperaturen vergleichbar sind.

25 Die mit oben beschriebenen Verfahren hergestellten Oberflächen zeigen hydrophobe Eigenschaften, wie sie für Silikone enthaltende Oberflächen bekannt sind. Sowohl die Hydrophobie als auch die Hydrophobiebeständigkeit ist deutlich verbessert. Eine Hydrophobiewiederkehr kann ebenfalls

30 gemessen werden. Jedoch zeigt sich dabei, dass aufgrund der dünnen Schicht der Siloxane eine Wiederkehr wie bei einem massiven Silikon nicht gewährleistet ist. Ebenfalls ungeeignet erweisen sich die hydrophoben Eigenschaften, wenn die Oberfläche einem abrasiven Prozess ausgesetzt ist, bei

35 dem zum Beispiel durch einen Sandsturm die Oberfläche abge-

schliffen wird. Deshalb liegt der Einsatzbereich des erfindungsgemässen Trennmittels bzw. der erfindungsgemäss hergestellten Formteile vorwiegend im Schaltanlagenbau, wo erschwerete Innenraumbedingungen langfristig beherrscht werden müssen. Ebenfalls sinnvolle Einsatzgebiete ergeben sich für Isolierteile von Hochspannungsschaltern und Freiluftisolierungen im maritimen Klima oder Industrieverschmutzung. Erfindungswesentlich ist auch, dass durch die Modifizierung der Oberfläche alle mechanischen Eigenschaften und die nicht oberflächenabhängigen elektrischen Eigenschaften des Duroplasten, beispielsweise des Epoxidharzes unverändert erhalten bleiben. Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

15 Beispiel 1

100 ml einer wässrigen Emulsion aus Silanen mit wenig Siloxanen (zum Beispiel das Formtrennmittel Aquathan 27/077 der Firma Block Chemie KG, Mölln, Deutschland) werden unter Röhren 1-10 ml 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan zugesetzt und während 5 Minuten unter ständigem Röhren homogenisiert. Das entstehende Formtrennmittel wird innert 24 Stunden verarbeitet.

Beispiel 2

25 1 ml, 3 ml, 5 ml, 7 ml, und 10 ml 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan werden jeweils mit 30 ml dest. Wasser in einem Turborührer gelöst. Anschliessend wird diese Lösung wie in Beispiel 1 beschrieben in 100 ml Aquathan 27/077 eingerührt. Das entstehende Formtrennmittel wird innert 24 Stunden verarbeitet.

Beispiel 3

1ml, 3 ml, 5 ml, 7 ml, und 10 ml 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan werden jeweils mit 30 ml Isopropanol in einem

Rührer gemischt und anschliessend in 100 ml Aquathan 27/077 eingerührt. Das entstehende Formtrennmittel wird innert 24 Stunden verarbeitet.

5 Beispiel 4

Zu 1ml, 2 ml, 4 ml, 5.5 ml, und 7,5 ml 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan werden jeweils tropfenweise 100 ml einer wässrigen Emulsion aus kurzkettigen Siloxanen und Silanen, (zum Beispiel das Formtrennmittel Aquathan 10/050 der Firma 10 Block Chemie KG, Mölln, Deutschland) in einem Rührwerk zugesetzt und mindestens 5 Minuten verröhrt. Das Gemisch wird innerhalb von 12 Stunden verarbeitet.

Beispiel 5

15 Es wird analog zu Beispiel 4 verfahren. Der Primer wird jedoch mit einem Turborührer in destilliertes Wasser voremulgiert.

Beispiel 6

20 Es wird analog zu Beispiel 4 verfahren. Der Primer wird jedoch mit einem Rührer in Isopropanol gelöst.

Beispiel 7

100 ml eines Lösungsmittel freien trennwirksamen Gemisches 25 aus Siloxanen und Silanen (zum Beispiel das Formtrennmittel Konzentrat 365 der Firma Block Chemie KG, Mölln, Deutschland) werden jeweils 1 ml, 2 ml und 3 ml 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan unter Röhren zugesetzt. Das entstehende Gemisch kann bei Auschluss jeglicher Feuchtigkeit bis zu 30 einem halben Jahr gelagert werden.

Beispiel 8

Es wird analog zu Beispiel 7 verfahren. Der Primer wird jedoch in einem Turborührer in destilliertes Wasser vor-emulgiert.

5

Beispiel 9

Es wird analog zu Beispiel 7 verfahren. Der Primer wird jedoch mit einem Rührer in Isopropanol gelöst.

10    Beispiel 10 (Herstellung eines Formkörpers im konventionellem Vakuum-Giessverfahren)

a)    Herstellung des Epoxidharzgemisches: 100 Teile des aromatischen Epoxidharzes CY 205 (der Ciba SC Ltd) werden 15 mit 300 Teilen des silanisierten Quarzmehls vom Typ W12EST (der Quarzwerke Frechen, BRD) in einem Dissolver gemischt, in einem Druckgefäß evakuiert und dann auf eine Temperatur im Bereich von 80°C bis 130°C erwärmt. Diesem Voransatz werden in einem statischen Rührwerk 95 Teile des durch Auf-20 schmelzen flüssig gewordenen Härters HT 907 (der Ciba SC Ltd) und ein Teil des Beschleunigers DY 63 (der Ciba SC Ltd) hinzugefügt.

b)    Bearbeitung der Giessform: Die Giessform ist aus 25 Edelstahl mit gehonter Oberfläche mit einer Oberflächengüte von Ra<0,1 µm beziehungsweise von Rz<1 µm. Sie wird auf mindestens 80°C und maximal auf 120°C vorgeheizt. Ein Formtrennmittel jeweils gemäss eines der Beispiele 1 bis 9 wird auf alle Abgussflächen mit Hilfe einer Sprühpistole 30 aufgetragen. Nach dem Verdunsten des Wassers oder des Lösungsmittels wird das zurückbleibende Trennmittel gleichmässig verteilt.

c)    Vergießen des Epoxidharzes: Das in Absatz a) herge-35 stellte Giessharzgemisch wird auf mindestens 80°C und

höchstens auf 140°C erwärmt und in einem Vakuumbehälter unter Vakuum in die gemäss Absatz b) präparierte Giessform vergossen. Nach Abschluss der Härtungsreaktion wird die Giessform aus dem Vakuumbehälter entnommen und der Formkörper, welcher die Form eines Prüfkörpers aufweist, entformt. Zur vollständigen Vernetzung wird der Prüfkörper während 24 Stunden bei 140°C in einem Wärmeschrank gelagert. Prüfresultate der derart erhaltenen Prüfkörper sind in den Tabellen 1 und 2 zusammen gestellt.

10

Beispiel 11

Beispiel 10 wird wiederholt, jedoch wird ein Epoxidharzgemisch verwendet, bestehend aus 100 Teilen des Harzes CY184 (Ciba SC Ltd), 90 Teilen des Härters HT907 (Ciba SC Ltd), 1 Teil des Beschleunigers DY63 (Ciba SC Ltd) und 300 Teilen des Füllstoffs W12EST (Quarzwerke Frechen, BRD).

Beispiel 12

Es werden Prüfkörper nach Beispiel 10 oder 11 hergestellt, in einer Art und Weise, dass das Formstoffgemisch geringfügig weniger Härter enthält, als zur vollständigen Aushärtung des Harzes notwendig ist, sowie unter Verwendung eines beliebigen Formtrennmittels. Nach der Entformung werden die Prüfkörper mit Isopropanol gereinigt und in einem Wärmeschrank auf 90 bis 110 °C erwärmt. Das erfindungsgemäße Formtrennmittel wird anschliessend mit Hilfe einer Sprühpistole auf die Oberflächen der Prüfkörper aufgebracht. Bei Bedarf kann mit einem Lappen das Formtrennmittel gleichmäßig verteilt werden. Die so behandelten Prüfkörper werden in einem Wärmeschrank auf 140°C erwärmt. Diese Temperatur wird mindestens 30 Minuten aufrecht erhalten. Der gesamte Vorgang ab Erwärmen der Prüfkörper wird ein zweites Mal wiederholt. Mit dem Erwärmen der Prüfkörper auf 140°C werden unvernetzte Bestandteile thermisch aktiviert. Während dieser Nachvernetzung reagiert das unvernetzte Harz

mit dem erfundungsgemässen Formtrennmittel und bildet eine hydrophobe Oberfläche, deren Eigenschaften sich nicht wesentlich von den Prüfkörpern unterscheidet, deren Oberflächen während der Formgebung hydrophobiert wurden.

5

Beispiel 13 (Vergleichsbeispiel)

Die Abgussflächen der in Beispiel 10 benutzten Giessform werden sorgfältig mit Isopropanol gereinigt. Die Abgussflächen werden dann analog zu Beispiel 10, Absatz b) präpariert, jedoch wird das Formtrennmittel Aquathan 27/077 der Firma Block Chemie KG, BRD, welches eine wässrige Emulsion von Polydimethylsiloxanen (Anteil an trennwirksamen Bestandteilen: 11.5%) darstellt, verwendet. Im weiteren wird analog zu den Beispielen 10 und 11 unter Verwendung des dort beschriebenen Epoxidharzgemischen verfahren.

Beispiel 14 (Vergleichsbeispiel)

Die Abgussflächen der Giessform mit gleichen geometrischen Abmassen wie in Beispiel 10, werden sorgfältig mit Isopropanol gereinigt. Die Gießform darf während ihrer gesamten Nutzung niemals mit silikonhaltigen Stoffen, wie Formtrennmittel, Einbrennöle versehen worden sein. Die Abgussflächen werden dann analog zu Beispiel 10, Absatz b) präpariert, jedoch wird das Formtrennmittel Aquathan 96/329 der Firma Block Chemie KG, BRD, welches eine wässrige Emulsion von synthetischen Ölen (Anteil an trennwirksamen Bestandteilen: 15%) darstellt, verwendet. Im weiteren wird analog zu den Beispielen 10 und 11 unter Verwendung des dort beschriebenen Epoxidharzgemischen verfahren. Nach dem Abguss werden die Reste des anhaftenden Formmittels mit Isopropanol entfernt. Somit wird eine technisch saubere Epoxidharzoberfläche erreicht.

### Prüfung der Hydrophobiebeständigkeit

Die Prüfung der Hydrophobiebeständigkeit erfolgte mit dem Verfahren des Modified Rotating-Wheel-Dip-Tests (MRWDT). Um die Wiederkehr der Hydrophobie nach deren Verlust zu

- 5 bewerten, wurde eine zyklische Prüfung in einer Salznebelkammer durchgeführt. Diese Prüfmethoden sind ausführlich in den folgenden Literaturstellen (Referenzen 1 und 2) beschrieben:

[Referenz 1] Kaltenborn et. al: "On the Electrical

- 10 Performance of Different Insulating Materials in a Rotating-Wheel-Dip-Test"; 1997 CEIPD, pp.398-401, Minneapolis, 1997.

[Referenz 2] H. Zhang, R. Hackam: "Surface Resistance and

Hydrophobicity of HTV Silicone Rubber in the Presence of

- 15 Salt-fog"; 1998 CEIDP, Atlanta 1998.

Im MRWDT sind die Prüfbedingungen wie folgt:

#### Prüfbedingungen 1:

- Elektrolytleitfähigkeit:  $0.5 \kappa$  [mS/cm]
- 20 - elektrisches Feld:  $0.6 [kV/cm]$

#### Prüfbedingungen 2:

- Elektrolytleitfähigkeit:  $1.5 \kappa$  [mS/cm]
- elektrisches Feld:  $0.6 [kV/cm]$

25 Prüfresultate

Die mittleren Ausfallszeiten der verschiedenen in den Beispielen gezeigten Materialien sind in Tabelle 1 gegeben.

Tabelle 1 zeigt die Resultate gemäss Prüfbedingungen 1.

30 Tabelle 2 zeigt die Resultate gemäss Prüfbedingungen 2.

Tabelle 1 (Prüfbedingungen 1)

	Beispiel 1	Beispiel 4	Beispiel 6	Beispiel 12 (Vergleich)	Beispiel 13 (Vergleich)
Ausfalls- Zeiten (h)	576*	292	427	196	<1

\*Abbruch der Messung, kein Ausfall

- 5 Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass die erfindungsgemäss hergestellten Formkörper deutlich bessere Resultate ergeben im Vergleich zu den konventionell hergestellten.

Beispiel 15

- 10 Vergleicht man bei einer höheren Beanspruchung (Prüfbedingungen 2) die erfindungsgemäss hergestellten Formkörper zusätzlich mit Hydrophobie optimierten Silikonen, so kann auch hier eine deutlich bessere Hydrophobiebeständigkeit für die erfindungsgemäss hergestellten Formkörper nachgewiesen werden. Resultate des Beispiels 1, im Vergleich mit den Beispielen 13 und 14, sowie mit Silikonen aus Referenz 1 sind in Tabelle 2 zusammen gestellt.

Tabelle 2 (Prüfbedingungen 2)

20

	Beispiel 1	Beispiel a) aus Ref.1	Beispiel b) aus Ref.1	Beispiel 12 (Vergleich)	Beispiel 13 (Vergleich)
Ausfalls- Zeiten (h)	282	269	176	168	<1

Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, dass die erfindungsgemäss hergestellten Formkörper deutlich bessere Resultate ergeben im Vergleich zu den konventionell hergestellten. Vergleichbare Resultate zu Beispiel 1 erhält man auch für die

25

Beispiele 2 bis 9.

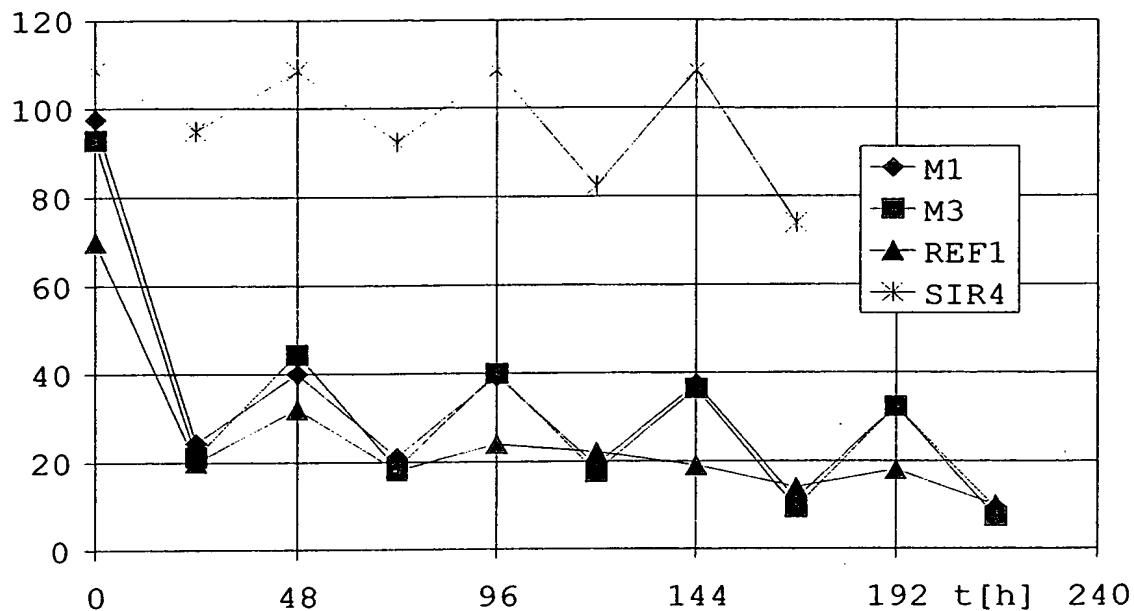
Hydrophobie-Wiederkehr

Ein wesentlicher Vorteil der erfindungsgemässen Formtrennmittel als Beschichtungswerkstoff für elektrische Isolationen ist die Fähigkeit, dass die Isolationsschicht nach Verlust der Hydrophobie sich selbstständig regeneriert. Um diesen Effekt zu bewerten wurden verschiedene Referenzmaterialien mit den erfindungsgemässen Materialien nach der zyklischen Alterung in einer Salznebelkammer verglichen. Der Zyklus beinhaltete eine 24-stündige Alterungsphase und eine 24-stündige Erholungsphase. Während der Alterung wurden folgende Parameter eingestellt:

Elektrisches Feld E:	0,6 kV/cm (a.c., 60 Hz)
Elektrolytleitfähigkeit $\kappa$ :	0,5 mS/cm
Sprühdruck P:	0,54±0,02 MPa
Durchflussrate:	1.6±0.2 l/min
Prüftemperatur T:	23±2 °C

Die Prüfkörper von 100 mm Länge und einem Durchmesser von 20 mm wurden an den Enden mit Graphitscheiben mit einem Durchmesser von 35 mm als Elektroden verklebt. Der Randwinkel als Messgröße der Hydrophobie wurde am Beginn jeder Periode gemessen. Die Resultate sind aus Figur 1 ersichtlich.

Figur 1 (Vergleich der Hydrophobiewiederkehr für verschiedene Materialien in einer Salznebelkammer)



5    M1 = Beispiel 1  
M3 = Beispiel 7

REF1 = Beispiel 11  
SIR4 = Silikonharz aus Ref. 2

Es ist festzustellen, dass im Vergleich zu einem Standard-  
Epoxidharz (REF1) die erfindungsgemässen Materialien eine  
10 deutlich stärkere Wiederkehr der Hydrophobie aufweisen. Im  
Vergleich zu einem Silikon-Material ist jedoch festzu-  
stellen, dass weder dessen geringer Abfall der Hydrophobie  
nach der Alterungsphase, wie auch die Erholung um Werte des  
Ausgangszustandes nicht erreicht werden. Die Ursache dafür  
15 ist in der geringen Schichtdicke des oberflächenwirksamen  
Silikons auf den erfindungsgemässen Materialien zu finden.

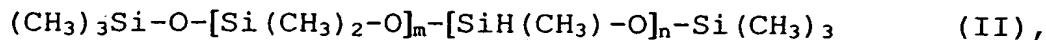
Patentansprüche

1. Formtrennmittel für die Herstellung von duroplastischen Formteilen mit hydrophobierter Oberfläche, dadurch gekennzeichnet, dass dieses (i) mindestens ein entformend wirkendes Polydimethylsiloxan sowie (ii) mindestens eine reaktive, gegebenenfalls hydrolysierbare, Silanverbindung enthält, welche mit der im Formgebungsverfahren sich bildenden duroplastischen Oberfläche *in situ* chemisch zu reagieren vermag, und der Anteil an reaktivem Silan der Komponente (ii) im Bereich zwischen 5 (Gew.-) Promille und 5 Gew.-% liegt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (i) und (ii).
  
- 15 2. Formtrennmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an reaktivem Silan der Komponente (ii) zwischen 0.1 Gew.-% und 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (i) und (ii), liegt.
  
- 20 3. Formtrennmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass dieses (iii) gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe, vorzugsweise wässrige und/oder nicht-wässrige Lösungsmittel, enthält.
  
- 25 4. Formtrennmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass dieses als entformend wirkende Verbindung [Komponente(i)] ein Polydimethylsiloxan der allgemeinen Formel (I),

30  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}]_m-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  (I),  
 enthält, worin  
 m Null eine ganze Zahl von 1 bis 1000, vorzugsweise eine  
 ganze Zahl von 10 bis 50, bedeutet.

5. Formtrennmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass dieses als entformend wirkende Verbindung zusätzlich mindestens ein Silan der allgemeinen Formel (II):

5

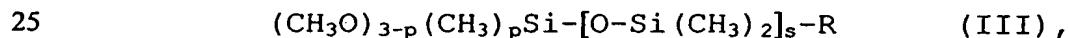


enthält, worin

m die Bedeutung nach Anspruch 4 hat, und

10 n eine ganze Zahl von 1 bis 50, vorzugsweise eine ganze Zahl von 1 bis 10, bedeutet, und die Dimethylsilyloxygruppen und die Methylhydrosilyloxygruppen im Molekül in beliebiger Reihenfolge angeordnet sind, wobei die Verbindung, bzw. die Verbindungen, der Formel (II) in Konzentrationen von 0.1 Gew.-% bis 50.0 Gew.-%, vorzugsweise von 1,5 Gew.-% bis 5.0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der anwesenden Verbindungen der Formel (I), anwesend ist bzw. sind.

20 6. Formtrennmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass dieses als reaktive Silanverbindung [Komponente (ii)] mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (III):



enthält, worin

p Null, 1, 2 oder 3, vorzugsweise Null oder 1,

s Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 100,

30 vorzugsweise Null bis 10,

R einen zweiwertigen, gegebenenfalls durch Hydroxyl substituierten, organischen Rest, welcher eine oder mehrere reaktive Gruppen trägt, welche mit einem Epoxidharz chemisch zu reagieren vermögen,

bedeuten.

7. Formtrennmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass dieses eine Verbindung der Formel (III) enthält, welche als reaktive Gruppe Hydroxy, Amino, die Isocyanatgruppe, eine Estergruppe, vorzugsweise eine Acetylestergruppe, und/oder Glycidyl, vorzugsweise einen 3-Glycidoxypipropylrest der Formel (IV):

10



aufweist, worin p vorzugsweise Null oder 1, vorzugsweise Null und s vorzugsweise Null, bedeuten.

15

8. Formtrennmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass dieses als reaktive Silanverbindung 3-Glycidoxypipropyl-trimethoxysilan und/oder 3-Glycidoxypipropyl-(methyl)dimethoxysilan enthält.

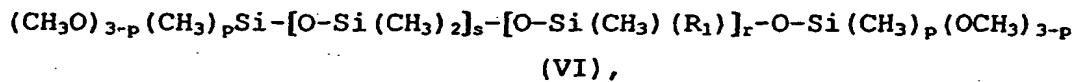
20

9. Formtrennmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass dieses als reaktive Silanverbindung m-Aminophenyltrimethoxysilane, p-Aminophenyltrimethoxysilane, 3-(m Aminophenoxy)propyltrimethoxysilane, und/oder {3-(2-Aminoethyl)aminopropyl}trimethoxysilane enthält.

10. Formtrennmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass dieses als reaktive Silanverbindung Acetoxymethyltrimethoxysilan, Acetoxypropyltrimethoxysilan, Hydroxymethyltriethoxysilan, Hydroxymethyltrimethylsilan und/oder Isocyanatopropyltriethoxysilan enthält.

11. Formtrennmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass dieses als reaktive Verbindung der Komponente (ii) eine Verbindungen der allgemeinen

10 Formel (VI):



enthält,

15 worin

r eine ganze Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 1, 2 oder 3, bedeutet,

R<sub>1</sub> unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von R gemäss einem der Ansprüche 6 bis 9, und

20 s die Bedeutung gemäss Anspruch 6

haben, wobei die Reste -O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- und -O-Si(CH<sub>3</sub>)(R<sub>1</sub>)- im Molekül in beliebiger Reihenfolge angeordnet sind.

12. Formtrennmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass dieses eine Öl-in-Wasser-Emulsion darstellt.

13. Verwendung eines Formtrennmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 12 für die Herstellung von duroplastischen Formteilen mit hydrophobierter Oberfläche.

14. Verwendung nach Anspruch 13 für die Herstellung von Formteilen aus duroplastischen Formmassen, vorzugsweise aus Polykondensaten und Polyaddukten, welche gegebenenfalls 35 übliche an sich bekannte Zusatzstoffe enthalten.

15. Verwendung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die duroplastischen Formmassen, härtbare Phenol/Formaldehyd Kunststoffe, härtbare Bisphenolharze, härtbare Harnstoff/Formaldehyd-Kunststoffe, Polyimide, Polybenzimidazole, Epoxidharze, ungesättigten Polyesterharzen, DAP-Harze, härtbare Melamin/Phenol/Formaldehyd-Formmassen, und/oder vernetzte Polyurethane darstellen, vorzugsweise aromatische und/oder cycloaliphatische Epoxidharze, sowie PUR-Giessmassen.

10

16. Verwendung nach einem der Ansprüche 13 bis 15 für die Herstellung von Formkörpern aus an sich bekannten in der Elektroindustrie verwendeten gefüllten Epoxidharzen und PUR-Harzen.

15

17. Verfahren zur Herstellung von duroplastischen Formteilen mit hydrophobierter Oberfläche, dadurch gekennzeichnet, dass man im Formgebungsverfahren ein Formtrennmittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12 verwendet.

20

18. Die nach Anspruch 17 hergestellten Formteile.

19. Verfahren zur Herstellung von duroplastischen Formteilen mit hydrophobierter Oberfläche, bei dem die Formteile in einem Formgebungsverfahren mit einem Formtrennmittel entformt werden, dadurch gekennzeichnet, dass als Material für die duroplastischen Formteile ein entformbares, nicht vollständig aushärtetes Formstoffgemisch verwendet wird, und dass nach dem Entformen die Formteile mit Hilfe eines Formtrennmittels gemäss einem der Ansprüche 1 bis 13 hydrophobiert werden.

20. Die nach Anspruch 18 oder 19 hergestellten Formteile.

Zusammenfassung

Formtrennmittel für die Herstellung von duroplastischen  
5 Formteilen mit hydrophobierter Oberfläche, welches (i) min-  
destens eine entformend wirkende Verbindung sowie (ii)  
mindestens eine reaktive, gegebenenfalls hydrolysierbare,  
Silanverbindung enthält, welche mit der im Formgebungsver-  
fahren sich bildenden duroplastischen Oberfläche *in situ*  
10 chemisch zu reagieren vermag. Verwendung eines solchen  
Formtrennmittels im Formgebungsverfahren und/oder im  
Nachhärtungsverfahren für die Herstellung von duroplasti-  
schen Formteilen mit hydrophobierter Oberfläche, sowie die  
derart hergestellten Formteile.